

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-035635  
 (43)Date of publication of application : 09.02.1999

(51)Int.CI. C08F210/18  
 C08F 4/68  
 C08F232/08  
 C08K 3/00  
 C08K 3/04  
 C08K 3/34  
 C08K 5/00  
 C08K 5/01  
 C08K 5/14  
 C08L 23/08  
 C08L 23/16  
 C09K 3/10

(21)Application number : 09- (71)Applicant : MITSUI CHEM INC  
 200311

(22)Date of filing : 25.07.1997 (72)Inventor : SHIRATA

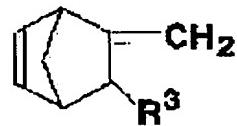
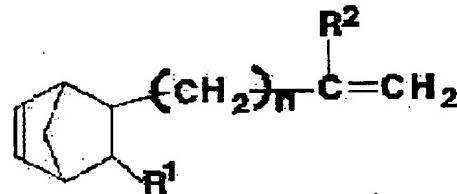
TAKASHI  
 KIKUCHI  
 YOSHIHARU  
 HOSOYA MIKIO  
 TOJO TETSUO

## (54) RUBBER FOR HERMETICALLY SEALABLE PACKING AND RUBBER COMPOSITION FOR SEALING MOUTH OF CAPACITOR

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain the subject rubber composition capable of exhibiting excellent hermetically sealing property, weatherability, creep resistance, etc., by including an ethylene  $\alpha$ -olefin-polyene amorphous copolymer exhibiting a specific structure.

**SOLUTION:** This rubber composition comprises (A) an ethylene- $\alpha$ -olefin-polyene amorphous copolymer, and the non-conjugated polyene comprises a



norbornene compound having a chemical structure of formula I [(n) is an integer of 0-10; R1 is H or 1-10C alkyl; R2 is H or 1-5C alkyl] or formula II [R3 is H or 1-10C alkyl]. The component A preferably satisfies the following items: (i) A molar ratio (ethylene/ $\alpha$ -olefin) of ethylene to a 3-20C  $\alpha$ -olefin is (50/50) to (90/10) and (ii) iodine value is 0.5-50 and (iii) intrinsic viscosity in decalin solution at 135° C is 1-3 dL/g. A sealing rubber composition for sealing mouths of capacitors, excellent in hermetically sealing property, weather resistance, etc., can be expected thereby.

---

#### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 06.05.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

**\* NOTICES \***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

(57) Reference number P021321 [the range of a patent claim]

[Claim 1] The packing assembly for hard disk drive units with which the fluororubber moldings which bridge-formation-fabricated, and heat-treated and was obtained from the constituent of a fluororubber, and metal workpiece are characterized by carrying out adhesion unification through adhesives.

[Claim 2] The packing assembly for hard disk drive units according to claim 1 whose aforementioned adhesives are the epoxy resins of a heat hardening mold.

[Claim 3] The packing assembly for hard disk drive units according to claim 1 to which the aforementioned bridge formation is performed with polyol or organic peroxide.

[Claim 4] The packing assembly for hard disk drive units according to claim 1 with which protection processing of the aforementioned metal workpiece is carried out in the front face.

[Claim 5] The packing assembly for hard disk drive units according to claim 1 which was made to carry out covering immobilization of the weld flash which remains in the parting section of a moldings with the adhesives which in performing the aforementioned bridge formation shaping the adhesion side with the metal workpiece of a moldings was fabricated in the parting surface of metal mold, and were protruded from the adhesion side on the occasion of the aforementioned adhesion.

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-35635

(43) 公開日 平成11年(1999)2月9日

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>  
C08F210/18  
4/68  
232/08  
C08K 3/00  
3/04

識別記号

F I  
C08F210/18  
4/68  
232/08  
C08K 3/00  
3/04

審査請求 未請求 請求項の数 9 ○ L (全20頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-200311

(22) 出願日 平成9年(1997)7月25日

(71) 出願人 000005887  
三井化学株式会社  
東京都千代田区霞が関三丁目2番5号  
(72) 発明者 白田 孝  
千葉県市原市千種海岸3番地 三井石油化  
学工業株式会社内  
(72) 発明者 菊地 義治  
千葉県市原市千種海岸3番地 三井石油化  
学工業株式会社内  
(72) 発明者 細谷 三樹男  
千葉県市原市千種海岸3番地 三井石油化  
学工業株式会社内  
(74) 代理人 弁理士 鈴木 郁男

最終頁に続く

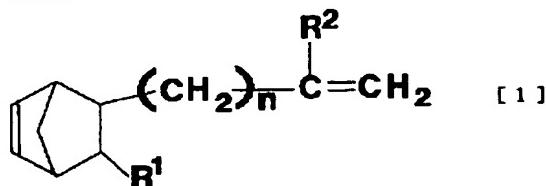
(54) 【発明の名称】密封シールパッキン用ゴムおよびコンデンサー封口シール用ゴム組成物

(57) 【要約】

【課題】 密封性、耐候性、耐薬品性、耐クリープ性、耐熱老化性、有機過酸化物架橋効率に優れる密封シールパッキン用ゴム組成物および密封性、耐候性、耐薬品性(電解液)、耐クリープ性、耐熱老化性、有機過酸化物架橋効率に優れるコンデンサー封口シール用ゴム組成物を提供することである。

【解決手段】 ポリエンが下記一般式〔1〕あるいは〔2〕で表される少なくとも一種の末端ビニル基含有ノルボルネン化合物よりなるエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・ポリエン非晶質共重合体(A)よりなることを特徴とするシールパッキン用ゴム組成物：

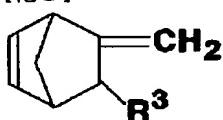
【化1】



[式中、nは0ないし10の整数であり、R<sup>1</sup>は水素ま

たは炭素原子数1～10のアルキル基、R<sup>2</sup>は水素原子または炭素原子数1～5のアルキル基である]：

【化2】



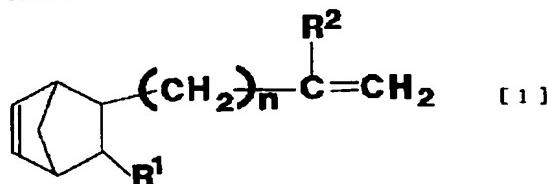
〔2〕

[式中、R<sup>3</sup>は水素原子または炭素原子数1～10のア  
ルキル基である]。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリエンが下記一般式〔1〕あるいは〔2〕で表される少なくとも一種の末端ビニル基含有ノルボルネン化合物よりなるエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・ポリエン非晶質共重合体(A)よりなることを特徴とするシールパッキン用ゴム組成物：

【化1】



[式中、nは0ないし10の整数であり、R¹は水素または炭素原子数1～10のアルキル基、R²は水素原子または炭素原子数1～5のアルキル基である]：

【化2】



[式中、R³は水素原子または炭素原子数1～10のアルキル基である]。

【請求項2】 エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・ポリエン非晶質共重合体(A)が、

(i) エチレンと炭素数3～20の $\alpha$ -オレフィンとのモル比(エチレン/ $\alpha$ -オレフィン)が50/50～90/10の範囲にあり、

(ii) よう素価が0.5～5.0の範囲にあり、

(iii) 135℃のデカリソ溶液での極限粘度が1乃至3dL/gの範囲にあることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のシールパッキン用ゴム組成物。

【請求項3】 エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・ポリエン非晶質共重合体(A)が

(i) エチレンと炭素数3～20の $\alpha$ -オレフィンとのモル比(エチレン/ $\alpha$ -オレフィン)が50/50～90/10の範囲にあり、

(ii) よう素価が0.5～5.0の範囲にあり、

(iii) 135℃のデカリソ溶液での極限粘度が1乃至3dL/gの範囲にあり、

(iv) GPCで測定した分子量分布(Mw/Mn)が3～5.0であり、

(v) ランダム共重合体100gに対しジクミルペーオキサイド0.01molを用いて170℃×10分間ブレス架橋したときの有効網目鎖密度νが $1.5 \times 10^{20}$ 個/cm³以上であり、

(vi) 100℃でのメルトフローカーブから求めた $0.4 \times 10^6$ dyn/cm²を示すときのずり速度 $\gamma_1$ と $2.4 \times 10^6$ dyn/cm²を示すときのずり速度 $\gamma_2$ の比 $\gamma_2/\gamma_1$ と上記有効網目鎖密度νとが一般式〔III〕

$$0.04 \times 10^{-19} \leq \log(\gamma_2/\gamma_1)/\nu \leq 0.20 \times 10^{-19} \quad [III]$$

を満足する範囲にあることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のシールパッキン用ゴム組成物。

【請求項4】 下記化合物(H)、(I)を主成分として含有する触媒を用いて、重合温度30～60℃、重合圧力4～1.2kgf/cm²、エチレンと非共役ポリエンとの供給量(モル比)を

$$0.01 \leq \text{非共役ポリエン}/\text{エチレン} \leq 0.2$$

の条件で、エチレン、 $\alpha$ -オレフィン及び一般式〔I〕または〔II〕で表されるノルボルネン化合物を共重合したエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・ポリエン非晶質共重合体をもちいることを特徴とする請求項3に記載のシールパッキン用ゴム組成物：

(H) VO(OR)<sub>2</sub>X<sub>2-n</sub> (ただし、Rは炭化水素基、Xはハロゲン、 $0 \leq n \leq 3$ )で表される可溶性バナジウム化合物またはVX<sub>n</sub>で表されるバナジウム化合物：

(I) R'AlX'<sub>2-n</sub> (ただし、R'は炭化水素基、X'はハロゲン、 $0 < n < 3$ )で表される有機アルミニウム化合物。

【請求項5】 ソックスレー抽出(キシリソ、3時間、メッシュ：325)後の不溶解分が1%以下の請求項3に記載のシールパッキン用ゴム組成物。

【請求項6】 下記化合物(J)、(K)を主成分として含有する触媒を用いて、重合温度30～60℃、重合圧力4～1.2kgf/cm²、エチレンと非共役ポリエンとの供給量(モル比)を

$$0.01 \leq \text{非共役ポリエン}/\text{エチレン} \leq 0.2$$

の条件で、エチレン、 $\alpha$ -オレフィン及び一般式〔I〕または〔II〕で表されるノルボルネン化合物を共重合したエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・ポリエン非晶質共重合体をもちいることを特徴とする請求項3に記載のシールパッキン用ゴム組成物：

(J) VOC<sub>1</sub>で表される可溶性バナジウム化合物：

(K) Al(Et)<sub>2</sub>C<sub>1</sub>/Al(Et)<sub>1.5</sub>C<sub>1</sub> (ただし、Etはエトキシ基)で表される有機アルミニウム化合物(ブレンド比率は1/5以上)。

【請求項7】 エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・ポリエン非晶質共重合体(A)100gに対し、有機過酸化物0.001モルないし0.05モルを配合したことを特徴とする請求項1乃至6の何れかに記載の加硫可能ゴム組成物。

【請求項8】 エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体100重量部に対して、補強剤および/または無機充填剤を10～200重量部の量で含有することを特徴とする請求項6に記載のゴム組成物。

【請求項9】 エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体100重量部に対して、補強剤および/または無機充填剤を10～200重量部、軟化剤

50

を10~200重量部の量で含有することを特徴とする請求項6に記載のゴム組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、密封性、耐候性、耐薬品性、耐クリープ性、耐熱老化性、有機過酸化物架橋効率に優れる密封シールパッキンゴム組成物および密封性、耐候性、耐薬品性、耐クリープ性、耐熱老化性、有機過酸化物架橋効率に優れるコンデンサー封ロシールゴム組成物に関する。10

【0002】

【従来の技術】エチレン・プロピレン共重合ゴム（以下、EPRと称する場合がある）、エチレン・プロピレン・非共役ジエン共重合ゴム（以下EPDMと称する場合がある）は、その優れた耐候性、耐熱老化性、耐水性、耐薬品性、低温柔軟性に優れているために家庭用ジャーパッキング、給湯用パッキン、工業用パッキンなどの密封シールパッキンやコンデンサー封ロシールパッキンに使用されている。これらの部品は長時間にわたり密封性を維持し、かつ熱老化（環境劣化）しないことが望まれているため、一般的には有機過酸化物を用いて架橋されている。

【0003】環境劣化を防止する方法として、特開昭63-257114号公報、特開昭63-291938号公報に開示されているように、特定の老化防止剤を使用し耐熱老化性を向上させることができる。しかしながら、加硫ゴムの圧縮永久歪みが悪化し、密封性を長期間維持できないという問題がある。これを防止するために有機過酸化物架橋剤の使用量を増加する方法があるが、コスト的に不利である。一方、EPDM中の架橋サイトであるジエン含量を多くすると圧縮永久歪みが向上することが一般的に知られている。しかしながら、この方法はゴム中に熱的に不安定な2重結合が増えたため耐熱老化性が悪くなる。

【0004】

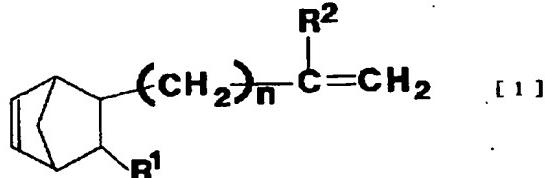
【発明が解決しようとする課題】従って、密封性、耐候性、耐薬品性、耐クリープ性、耐熱老化性、有機過酸化物架橋効率に優れる密封シールパッキン用ゴム組成物および密封性、耐候性、耐薬品性（電解液）、耐クリープ性、耐熱老化性、有機過酸化物架橋効率に優れるコンデンサー封ロシール用ゴム組成物の出現が望まれている。本発明は上記欠点を改良すること、つまり、密封性、耐候性、耐薬品性、耐クリープ性、耐熱老化性、有機過酸化物架橋効率に優れる密封シールパッキン用ゴム組成物および密封性、耐候性、耐薬品性（電解液）、耐クリープ性、耐熱老化性、有機過酸化物架橋効率に優れるコンデンサー封ロシール用ゴム組成物を提供することを目的としている。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、ポリエ

ンが下記一般式〔1〕あるいは〔2〕で表される少なくとも一種の末端ビニル基含有ノルボルネン化合物よりもエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・ポリエン非晶質共重合体（A）よりなることを特徴とするシールパッキン用ゴム組成物：

【化3】



【式中、nは0ないし10の整数であり、R<sup>1</sup>は水素または炭素原子数1~10のアルキル基、R<sup>2</sup>は水素原子または炭素原子数1~5のアルキル基である】：

【化4】



【式中、R<sup>3</sup>は水素原子または炭素原子数1~10のアルキル基である】が提供される。本発明に用いるエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・ポリエン非晶質共重合体（A）は、(i) エチレンと炭素数3~20の $\alpha$ -オレフィンとのモル比（エチレン/ $\alpha$ -オレフィン）が50/50~90/10の範囲にあり、(ii) よう素価が0.5~5.0の範囲にあり、(iii) 135℃のデカリン溶液での極限粘度が1乃至3dL/gの範囲にあることが好ましく、或いは更に(iv) GPCで測定した分子量分布(Mw/Mn)が3~5.0であり、(v) ランダム共重合体100gに対しジクミルパーオキサイド0.01molを用いて170℃×10分間プレス架橋したときの有効網目鎖密度νが1.5×10<sup>20</sup>個/cm<sup>3</sup>以上であり、(vi) 100℃でのメルトフローカーブから求めた0.4×10<sup>6</sup>dyn/cm<sup>2</sup>を示すときのずり速度γ<sub>1</sub>と2.4×10<sup>6</sup>dyn/cm<sup>2</sup>を示すときのずり速度γ<sub>2</sub>の比γ<sub>2</sub>/γ<sub>1</sub>と上記有効網目鎖密度νとが一般式〔I〕

$$0.04 \times 10^{-19} \leq \log(\gamma_2/\gamma_1)/\nu \leq 0.20 \times 10^{-19} \quad [I]$$

を満足する範囲にあることが好ましい。また、本発明に用いるエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・ポリエン非晶質共重合体（A）は、下記化合物（H）及び（I）、即ち（H）VO(O.R)<sub>2</sub>X<sub>2-n</sub>（ただし、Rは炭化水素基、Xはハロゲン、0≤n≤3）で表される可溶性バナジウム化合物またはVX<sub>4</sub>で表されるバナジウム化合物、及び（I）R'AlX'<sub>2-n</sub>（ただし、R'は炭化水素基、X'はハロゲン、0<n<3）で表される有機アルミニウム化合物、を主成分として含有する触媒、最も好適には、下記化合物（J）、（K）、即ち（J）VOCl<sub>4</sub>で表される可溶性バナジウム化合物、及び（K）Al

(E<sub>t</sub>)<sub>2</sub>C<sub>1</sub>/Al(E<sub>t</sub>)<sub>1.5</sub>C<sub>1.5</sub> (ただし、E<sub>t</sub>はエトキシ基)で表される有機アルミニウム化合物(ブレンド比率は1/5以上)、。を主成分として含有する触媒を用いて、重合温度30~60℃、重合圧力4~12kgf/cm<sup>2</sup>、エチレンと非共役ポリエンとの供給量(モル比)を

0.01≤非共役ポリエン/エチレン≤0.2  
の条件で、エチレン、α-オレフィン及び一般式[I]または[II]で表されるノルボルネン化合物を共重合したエチレン・α-オレフィン・ポリエン非晶質共重合体をもちいることが好適である。更に、本発明で用いるエチレン・α-オレフィン・ポリエン非晶質共重合体

(A)は、ソックスレー抽出(キシレン、3時間、メッシュ:325)後の不溶解分が1%以下であることが好ましい。

【0006】本発明によればまた、上記エチレン・α-オレフィン・ポリエン非晶質共重合体(A)100gに対し、有機過酸化物(B)0.001モルないし0.05モルを配合したことを特徴とする加硫可能ゴム組成物が提供される。

【0007】本発明によれば更に、上記エチレン・α-オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体100重量部に対して、補強剤および/または無機充填剤を10~200重量部の量で含有することを特徴とするゴム組成物が提供される。本発明によれば更にまた、上記エチレン・α-オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体100重量部に対して、補強剤および/または無機充填剤を10~200重量部、軟化剤を10~200重量部の量で含有することを特徴とするゴム組成物が提供される。本発明で好ましく用いられる充填剤は、タルクあるいはクレーあるいはシリカあるいは炭酸カルシウムであり、その配合量がエチレン-αオレフィン・VNB共重合ゴム100重量部に対して、10~200重量部配合することが望ましい。またカーボンブラックを電気特性が悪化しない範囲で2~100重量部配合することが望ましい。

#### 【0008】

##### 【発明の実施形態】

【作用】本発明のシールパッキン用ゴム組成物は、エチレン・α-オレフィン・ポリエン非晶質共重合体を含有して成るが、非共役ポリエン成分が前記式[1]または[2]の化学構造のノルボルネン化合物から成るものを選択することが顕著な特徴である。

【0009】環状の非共役ポリエンとしては、ノルボルネン骨格を有するものや、ジシクロペニタジエン骨格を有するものなど、各種のものが知られているが、5-エチリデン-2-ノルボルネン(ENB)やジシクロペニタジエン(DCPD)を用いたのでは、たとえ共重合体のヨウ素価が本発明の範囲内にあっても、永久歪みが大きく、耐熱老化性に著しく劣っている(後述する比較例

1乃至2参照)。この傾向は、非共役ポリエンとして線状のポリエンを用いた場合にも同様に認められる(後述する比較例3参照)。

【0010】これに対して、5-メチレン-2-ノルボルネン(MND)や5-ビニル-2-ノルボルネン(VND)を用いると、このゴムは永久歪みが小さく、耐熱老化性にも顕著に優れている(後述する実施例1乃至3参照)。このことは、ヨウ素価が同じ、即ち共重合体中の不飽和結合の含有量が同じであっても、前記式[1]または[2]の化学構造のノルボルネン化合物から誘導された共重合体では、過酸化物による架橋が効率よく行われていると考えられる。

【0011】この理由としては、次のことが考えられる。即ち、非共役ポリエンを共重合させると、1個のエチレン系不飽和が共重合に関与し、残りのエチレン系不飽和が共重合体鎖中に残留するが、環状の非共役ポリエンの場合、残留するエチレン系不飽和結合が環内にある場合と環の外にある場合がある。環の外にあるエチレン系不飽和結合は、環内にあるエチレン系不飽和結合に比して自由度が大きく、反応性に富んでいると考えられる。前記式[1]及び[2]の化学構造のノルボルネン化合物を用い、本発明の重合手段で製造される共重合体では、環の外にあるエチレン系不飽和結合の割合が高く、これが前述した利点をもたらすものと認められる。

【0012】本発明に用いるエチレン・α-オレフィン・ポリエン非晶質共重合体(A)は、前述した要件(i)乃至(iii)、好適には更に(iv)乃至(vi)を満足するものであることが好ましい。

【0013】前記要件(i)は、共重合体中のエチレン(a)/α-オレフィン(b)の組成比を規定するものであり、この組成比が前記範囲内にあれば、加工性、ゴム的特性、耐候性等を満足すべきレベルに維持することができる。

【0014】前記要件(ii)は、非共役ポリエン(c)に由来する共重合体中の不飽和結合の含有量をヨウ素価で規定するものであって、この値が、上記範囲よりも小さいと、伸びが過大となり、また永久変形率が増大するなど好ましくない。また、大きすぎると、耐環境劣化性が悪くなり、またコスト的に不利になるので好ましくない。

【0015】前記要件(iii)は、共重合体の分子量を規定するものであり、極限粘度[η]が前記範囲よりも低いと、機械的特性などの物性が低下し、また前記範囲よりも高いと、加工性等が低下する傾向がある。

【0016】前記要件(iv)は、用いる共重合体の分子量分布(Mw/Mn)を規定するものであり、上記分子量分布の範囲のものは加工性に優れ、機械的特性や耐化学薬品性等も良好である。

【0017】前記要件(v)は、用いる共重合体の過酸化物架橋のし易さ乃至得られる架橋の程度を、一定の架橋

条件での有効網目鎖密度  $\nu$  (測定方法は後述する) として示すものであって、この値が  $1.5 \times 10^{10}$  個/ $\text{cm}^3$  よりも小さいと、伸びが過大となり、またクリープや永久変形率が増大するなど好ましくない。

【0018】前記要件(Vi)は、溶融流動におけるずり速度のずり応力依存性と架橋性とのバランスを示すものである。溶融粘度  $\eta$  は、ずり速度を  $\gamma$ 、ずり応力を  $\sigma$  としたとき、 $\eta = \sigma / \gamma$  で表されるが、重合体のずり応力とずり速度との関係をプロットしたメルトフローカーブでは、ずり応力の増大の程度当たりのずり速度の増大の程度は著しく大きく、式 [I] の中央の項の内、分子のずり速度比  $\gamma_1 / \gamma_2$  の対数値は、共重合体の溶融流動時に、ずり速度のずり応力依存性が大きければ大きな値となり、小さければ小さい値となるものである。一方、分母の  $\nu$  は前記要件(V)における有効網目鎖密度を表すものであって、上記2個の特性値の比が、式 [I] の範囲にあることが、共重合体の加工性や機械的特性を優れたレベルに維持しながら、耐熱老化性を優れたレベルに維持する上で重要である。即ち、この比が 0.04 を下回ると、加工性が低下する傾向があり、一方 0.2 を上回ると、強度低下したり、永久歪みが増大したり、耐熱老化性が低下する傾向がある。

【0019】本発明に用いる共重合体は、エチレン(a)、炭素数 3~20 の  $\alpha$ -オレフィン(b) 及びノルボルネン骨格有する非共役ポリエン(c) を前述した量比で共重合させることにより製造されるが、この際、前記式(H) の可溶性バナジウム化合物、特に前記式(J) の可溶性バナジウム化合物及び前記式(I) の有機アルミニウム化合物、特に前記式(K) の有機アルミニウム化合物から成る触媒を用い、重合温度を 30~60°C とし、且つ重合圧力を 4~12 kgf/cm<sup>2</sup> とすること、及びエチレンと非共役ポリエンとの供給量(モル比)を

0.01 ≤ 非共役ポリエン/エチレン ≤ 0.2  
の範囲とすることにより、前記要件(i) 乃至 (Vi) を同時に満足するものとして、製造することができる。

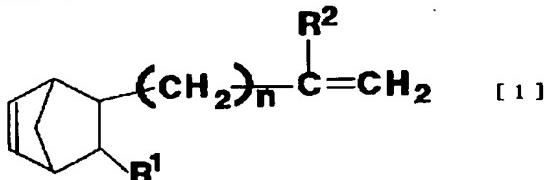
【0020】[エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体] 本発明に係るエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体は(a)エチレンと、(b)炭素数 3 以上の  $\alpha$ -オレフィンと、(c)一般式 [I] または [II] で表されるノルボルネン化合物とのランダム共重合体であり、下記のような構成及び特性を有している。

【0021】上記(b) の  $\alpha$ -オレフィンは、炭素原子数 3~20 の  $\alpha$ -オレフィンであり、具体的には、プロピレン、ブテン-1、4-メチルベンゼン-1、ヘキセン-1、ヘプテン-1、オクテン-1、ノネン-1、デセン-1、ウンデセン-1、ドデセン-1、トリデセン-1、テトラデセン-1、ペンタデセン-1、ヘキサデセン-1、ヘptaデセン-1、ノナデセン-1、エイコセ

ン-1、9-メチルデセン-1、11-メチルードデセン-1、12-エチルテトラデセン-1などが挙げられる。これらの  $\alpha$ -オレフィンは、単独で、または 2 種以上組み合わせて用いられる。これらのうち、炭素数 3~10 の  $\alpha$ -オレフィンが好ましく、特にプロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテンなどが好ましく用いられる。

【0022】本発明で用いられる非共役ポリエン(c) は、一般式 [1] または [2] で表されるノルボルネン化合物である。

【化5】



及び



式中、R<sup>1</sup> は水素または炭素原子数 1~10 のアルキル基であり、R<sup>2</sup> は、水素原子または炭素原子数 1~5 のアルキル基であり、R<sup>3</sup> は水素原子または炭素原子 1~10 のアルキル基である。

【0023】R<sup>1</sup> のアルキル基としては、具体的には、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソブロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、t-ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、イソヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基などが挙げられる。R<sup>2</sup> アルキル基の具体例としては、上記R<sup>1</sup> の具体例の内、炭素原子数 1~5 のアルキル基が挙げられる。R<sup>3</sup> のアルキル基の具体例は、上記R<sup>1</sup> のアルキル基と具体例と同じアルキル基を挙げることができる。

【0024】上記一般式 [1] または [2] で表されるノルボルネン化合物として具体的には、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-ビニル-2-ノルボルネン、5-(2-プロペニル)-2-ノルボルネン、5-(3-ブチニル)-2-ノルボルネン、5-(1-メチル-2-プロペニル)-2-ノルボルネン、5-(4-ペンテニル)-2-ノルボルネン、5-(1-メチル-3-ブチニル)-2-ノルボルネン、5-(5-ヘキセニル)-2-ノルボルネン、5-(1-メチル-4-ペンテニル)-2-ノルボルネン、5-(2,3-ジメチル-3-ブチニル)-2-ノルボルネン、5-(2-エチル-3-ブチニル)-2-ノルボルネン、5-(6-ヘプテニル)-2-ノルボルネン、5-

50

ニル) - 2 - ノルボルネン、5 - (3 - メチル - 5 - ヘキセニル) - 2 - ノルボルネン、5 - (3, 4 - ジメチル - 4 - ペンテニル) - 2 - ノルボルネン、5 - (3 - エチル - 4 - ペンテニル)、5 - (7 - オクテニル) - 2 - ノルボルネン、5 - (2 - メチル - 6 - ヘプテニル) - 2 - ノルボルネン、5 - (1, 2 - ジメチル - 5 - ヘキセシル) - 2 - ノルボルネン、5 - (5 - エチル - 5 - ヘキセニル) - 2 - ノルボルネン、5 - (1, 2, 3 - トリメチル - 4 - ペンテニル) - 2 - ノルボルネンなど挙げられる。このなかでも、5 - ビニル - 2 - ノルボルネン、5 - メチレン - 2 - ノルボルネン、5 - (2 - プロペニル) - 2 - ノルボルネン、5 - (3 - ブテニル) - 2 - ノルボルネン、5 - (4 - ペンテニル) - 2 - ノルボルネン、5 - (5 - ヘキセニル) - 2 - ノルボルネン、5 - (6 - ヘプテニル) - 2 - ノルボルネン、5 - (7 - オクテニル) - 2 - ノルボルネンが好ましい。

【0025】5 - ビニル - 2 - ノルボルネンの他に、目的とする物性を損なわない範囲で以下に示す非共役ポリエンと混合して使用することもできる。具体的には、1, 4 - ヘキサジエン、3 - メチル - 1, 4 - ヘキサジエン、4 - メチル - 1, 4 - ヘキサジエン、5 - メチル - 1, 4 - ヘキサジエン、4, 5 - ジメチル - 1, 4 - ヘキサジエン、な7 - メチル - 1, 6 - オクタジエンなどの鎖状非共役ジエン、メチルテトラヒドロインデン、5 - エチリデン - 2 - ノルボルネン、5 - メチレン - 2 - ノルボルネン、5 - イソプロピリデン - 2 - ノルボルネン、5 - ピニリデン - 2 - ノルボルネン、6 - クロロメチル - 5 - イソプロペニル - 2 - ノルボルネンのような環状非共役ジエン、2, 3 - ジイソプロピリデン - 5 - ノルボルネン、2 - エチリデン - 3 - イソプロピリデン - 5 - ノルボルネン、2 - プロペニル - 2, 2 - ノルボルナジエン、のようなトリエンを例示することができる。

【0026】(i) (a) エチレン / (b)  $\alpha$ -オレフィン成分比本発明で提供されるエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体は、(a) エチレンで導かれる単位と (b) 炭素数3~20の $\alpha$ -オレフィン（以下単に $\alpha$ -オレフィンということがある）から導かれる単位とを、50/50~90/10、好ましくは55/45~85/15、特に好ましくは60/40~80/20 [(a)/(b)] のモル比で含有している。

#### 【0027】(ii) ヨウ素価

本発明で用いられるエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体のヨウ素価は、0.5~5.0 (g/100g) で好ましくは0.8~4.0 (g/100g)、さらに好ましくは1~3.0、特に好ましくは1.5~2.0である。この特性値が、上記範囲を超えて小さすぎると架橋効率が小さく、大きすぎると耐環境劣化性が悪くなり、またコスト的に不利になるので好ましくない。

#### 【0028】(iii) 極限粘度

エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合ゴムの135℃デカリン中で測定した極限粘度 [η] は1~3 dl/g、好ましくは1.5~2.5 dl/gの共重合ゴムを使用するのが好ましい。

#### 【0029】(iv) 分子量分布

エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合ゴムの分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) は3~5.0であり、好ましくは3.3~4.0、さらに好ましくは3.5~3.0である。

#### 【0030】(v) 架橋密度

エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合ゴムの有効網目鎖密度  $\nu$  が  $1.5 \times 10^{10}$  個/cm<sup>3</sup> 以上であり、好ましく  $1.8 \times 10^{10}$  個/cm<sup>3</sup> 以上、さらに好ましくは  $2.0 \times 10^{10}$  個/cm<sup>3</sup> 以上である。

#### 【0031】(vi) $\log(\gamma_z/\gamma_1)/\nu$

エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合ゴムの  $\log(\gamma_z/\gamma_1)/\nu$  と有効網目鎖密度  $\nu$  の比が  $0.04 \times 10^{-19} \sim 0.20 \times 10^{-19}$  であり、好ましく  $0.042 \times 10^{-19} \sim 0.19 \times 10^{-19}$  であり、さらに好ましくは  $0.050 \times 10^{-19} \sim 0.18 \times 10^{-19}$  以上である。

【0032】上記のようなエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体は、極性モノマーで変性されても良いが、この変性物については詳細を口述する。

【0033】[共重合体の製造方法] 本発明において、上記のような特定のエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム重合体は、(H) 及び (I) を主成分として含有する触媒の存在下に、(a) エチレン、(b)  $\alpha$ -オレフィンと、(C) 一般式 [1] または [2] で表されるノルボルネン化合物とをランダム共重合することにより得られる。

【0034】共重合は、下記化合物 (H) 及び (I) を主成分として含有する触媒を用いて、重合温度30~50℃、重合圧力5~8 kgf/cm<sup>2</sup>、エチレンと非共役ポリエンとの供給量 (モル比) を  $0.01 \leq \text{非共役ポリエン}/\text{エチレン} \leq 0.2$  の条件で行うことが好ましい。

(H)  $\text{VO}(\text{OR})_n\text{X}_{1-n}$  (ただし、Rは炭化水素基、Xはハロゲン、 $0 \leq n \leq 3$ ) で表される可溶性バナジウム化合物または  $\text{VX}_4$  で表されるバナジウム化合物：

(I)  $\text{R}'\text{AlX}'_{1-n}$  (ただし、R'は炭化水素基、X'はハロゲン、 $0 < m < 3$ ) で表される有機アルミニウム化合物。

【0035】また下記 (J) 及び (K) の触媒を用いると、沸騰キシリレンでのソックスレー抽出 (3時間、スクリーン：325メッシュ) 後の不溶解分が1%以下のポリマーが得られるので、特に好ましい。

- (J)  $VOC_1$  で表される可溶性バナジウム化合物：  
(K)  $A_1(E_t), C_1/A_1(E_t), C_1$   
(ただし、 $E_t$  はエトキシ基) で表される有機アルミニウム化合物 (ブレンド比率は 1/5 以上)。

【0036】共重合反応において、触媒構成成分として使用される可溶性バナジウム化合物成分は重合反応系の炭化水素媒体に可溶性のバナジウム化合物成分であり、具体的には一般式  $VO(OR)_x$  (但し、R は炭化水素基、 $0 \leq a \leq 3$ 、 $0 \leq b \leq 3$ 、 $2 \leq a+b \leq 3$ 、 $0 \leq e \leq 4$ 、 $0 \leq d \leq 4$ 、 $3 \leq c+d \leq 4$ ) で表わされるバナジウム化合物、あるいはこれらの電子供与体付加物を代表例として挙げることができる。より具体的には、 $VOC_1$ 、 $VO(OC_2H_5)_2$ 、 $C_1$ 、 $VO(O-isopropyl)_2$ 、 $VO(O-n-C_4H_9)_2$ 、 $VOB_2$ 、 $VOC_1$ 、 $VO(O-n-C_4H_9)_2$ 、 $VC_1$ 、 $2OC_2H_5OH$ などを例示することができる。

【0037】共重合反応に使用される有機アルミニウム化合物触媒成分としては、少なくとも分子内に 1 個の A 1 - 炭素結合を有する化合物が利用でき、例えば、

(i) 一般式  $R^1mA_1(OR^2)_nH_pX_q$   
(ここで  $R^1$  および  $R^2$  は炭素原子数通常 1 ないし 15 個、好ましくは 1 ないし 4 個を含む炭化水素基で互いに同一でも異なっていてもよく、X はハロゲンであり、m は  $0 < m \leq 3$ 、n は  $0 \leq n \leq 3$ 、p は  $0 \leq p \leq 3$ 、q は  $0 \leq q \leq 3$  の数であって、しかも  $m+n+p+q=3$  である) で表わされる有機アルミニウム化合物、

(ii) 一般式  $M^1A_1R^4$   
(ここで  $M^1$  は Li、Na、K であり、 $R^1$  は前記と同じ) で表わされる第 1 族金属とアルミニウムとの共アルキル化物などを挙げることができる。

【0038】前記の (i) に属する有機アルミニウム化合物としては、次のものを例示できる。

一般式  $R^1_A A_1(OR^3)_3$   
(ここで  $R^1$  および  $R^3$  は前記と同じ。m は好ましくは 1.5 ないし 3 の数である)。

一般式  $R^1_A A_1X_3$   
(ここでは  $R^1$  は前記と同じ。X はハロゲン、m は好ましくは  $0 < m < 3$  である)。

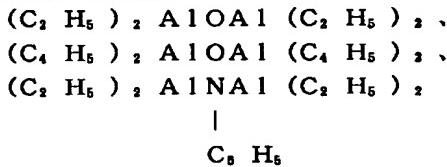
一般式  $R^1_A A_1H_3$   
(ここで  $R^1$  は前記と同じ。m は好ましくは  $2 \leq m < 3$  である)。

一般式  $R^1_A A_1(OR^3)_3Xq$   
(ここで  $R^1$  および  $R^3$  は前記と同じ。X はハロゲン、 $0 < m \leq 3$ 、 $0 \leq n \leq 3$ 、 $0 \leq q \leq 3$  で、 $m+n+q=3$  である) で表わされるものなどを例示できる。

【0039】(i) に属するアルミニウム化合物において、より具体的には、トリエチルアルミニウム、トリブチルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム、ト

- リイソプロピルアルミニウムのようなトリアルキルアルミニウム；ジエチルアルミニウムエトキシド、ジブチルアルミニウムブトキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド；エチルアルミニウムセスキエトキシド、ブチルアルミニウムセスキブトキシドなどのアルキルアルミニウムセスキアルコキシドのほかに、 $R^1_A(OR^1)_3$  などで表わされる平均組成を有する部分的にアルコキシ化されたアルキルアルミニウム；ジエチルアルミニウムクロリド、ジブチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムプロミドのようなジアルキルアルミニウムハライド；エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキプロミドのようなアルキルアルミニウムセスキハライド、エチルアルミニウムジクロリド、プロピルアルミニウムジクロリド、ブチルアルミニウムジブロミドなどのようなアルキルアルミニウムジハライドなどの部分的にハロゲン化されたアルキルアルミニウム；ジエチルアルミニウムヒドリド、ジブチルアルミニウムヒドリドなどのジアルキルアルミニウムヒドリド、エチルアルミニウムシヒドリド、プロピルアルミニウムジヒドリドなどのアルキルアルミニウムジヒドリドなどの部分的に水素化されたアルキルアルミニウム；エチルアルミニウムエトキシクロリド、ブチルアルミニウムブトキシクロリド、エチルアルミニウムエトキシプロミドなどの部分的にアルコキシ化およびハロゲン化されたアルキルアルミニウムを例示できる。

【0040】また、(i) に類似する化合物として、酸素原子、窒素原子を介して 2 以上のアルミニウムが結合した有機アルミニウム化合物であってもよい。このような化合物として例ええば、



などを例示できる。

【0041】前記 (ii) に属する化合物としては、 $LiA_1(C_2H_5)_4$ 、 $LiA_1(C_7H_{15})_4$  などを例示できる。これらの中では、とくにアルキルアルミニウムハライド、アルキルアルミニウムジハライド又はこれらの混合物を用いるのが好ましい。

【0042】該共重合反応は炭化水素媒体中で行うことができ、炭化水素媒体としては、たとえばヘキサン、ヘプタン、オクタン、灯油のような脂肪族炭化水素、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンのような第四族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレンのような芳香族炭化水素、前記重合性不飽和炭素なども例示することができる。この 2 種以上の混合媒体であっても差しつかえない。

【0043】本発明のエチレン系ランダム共重合体を製

造する方法において、共重合反応は連続法で実施される。その際の重合反応系に供給される可溶性バナジウム化合物の濃度は重合反応系の可溶性バナジウム化合物の濃度の10倍以下、好ましくは7ないし1倍、さらに好ましくは5ないし1倍、もっと好ましくは3ないし1倍の範囲である。

【0044】また、重合反応系内のバナジウム原子に対するアルミニウム原子の比(A1/V)は2以上、好ましくは2ないし50、とくに好ましくは3ないし20の範囲である。該可溶性バナジウム化合物及び該有機アルミニウム化合物はそれぞれ通常前記炭化水素媒体で希釈して供給される。ここで、該可溶性バナジウム化合物は前記濃度範囲に希釈することが望ましいが、有機アルミニウム化合物は重合反応系における濃度の例えば50倍以下の任意の濃度に調製して重合反応系に供給する方法が採用される。

【0045】共重合反応において、共重合反応系内の可溶性バナジウム化合物の濃度はバナジウム原子として通常は0.01ないし5グラム原子/リットル、好ましくは0.05ないし3グラム原子/リットルの範囲である。

【0046】また、共重合反応は、30～60℃、特に30～50℃の温度で実施される。共重合反応は通常は連続法で実施される。その場合、重合原料のエチレン、 $\alpha$ -オレフィン及びノルボルネン系ポリエン化合物、触媒成分の可溶性のバナジウム化合物成分、有機アルミニウム化合物成分及び炭化水素媒体が重合反応系に連続的に供給され、重合反応混合物が集合反応系から連続的に放出される。共重合反応の際の平均滞留時間は重合原料の種類、触媒成分の濃度及び温度によっても異なるが、通常は5分ないし5時間、好ましくは10分ないし3時間の範囲である。共重合反応の際の圧力は通常は4～12 kgf/cm<sup>2</sup>、特に5～8 kgf/cm<sup>2</sup>に維持され、場合によっては窒素、アルゴンなどの不活性ガスを存在させてもよい。また、共重合体の分子量を調整するために、適宜、水素などの分子量調整剤を存在させることもできる。

【0047】共重合に供給されるエチレンと $\alpha$ -オレフィンの供給割合は重合条件によっても異なるが、通常モル比で20/80ないし80/20程度であり、一方、エチレンと非共役ポリエンとの供給量(モル比)を0.01≤非共役ポリエン/エチレン≤0.2の範囲とするのがよい。生成するエチレン系ランダム共重合体中の各成分の割合が前記本発明のエチレン系ランダム共重合体の組成となるよう原料オレフィンの供給混合が制御される。また、共重合反応は、生成するエチレン系ランダム共重合体の極限粘度が本発明で規定した極限粘度に達するまで実施される。

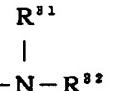
【0048】共重合反応によって得られる生成共重合体溶液はエチレン系ランダム共重合体の炭化水素媒体溶液

である。該生成共重合体溶液中に含まれるエチレン系ランダム共重合体の濃度は通常は2.0ないし20.0重量%、好ましくは2.0ないし10.0重量%の範囲にある。該生成共重合体溶液を常法に従って処理することによって本発明のエチレン系ランダム共重合体が得られる。

【0049】[変性ランダム共重合体] 本発明では、上記のようなエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体は、極性モノマーによりグラフト変性されていても良い。この極性モノマーとしては、水酸基含有エチレン性不飽和化合物、アミノ基含有エチレン性不飽和化合物、エポキシ基含有エチレン性不飽和化合物、芳香族ビニル化合物、不飽和カルボン酸あるいはその誘導体、ビニルエステル化合物、塩化ビニルなどが挙げられる。

【0050】水酸基含有エチレン性不飽和化合物としては、たとえばヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、グリセリンモノ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールモノ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンモノ(メタ)アクリレート、テトラメチロールエタンモノ(メタ)アクリレート、ブタンジオールモノ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、2-(6-ヒドロキシヘキサンオイルオキシ)エチルアクリレートなどの(メタ)アクリル酸エステル、10-ウンデセン-1-オール、1-オクテン-3-オール、2-メタノールノルボルネン、ヒドロキシスチレン、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、 $\alpha$ -メチロールアクリラミド、2-(メタ)アクリルオキシエチルアシッドフォスフェート、グリセリンモノアリルエーテル、アリルアルコール、アリロキシエタノール、2-ブテン-1,4-ジオール、グリセリンモノアルコールなどが挙げられる。

【0051】アミノ基含有エチレン性不飽和化合物としては、下式

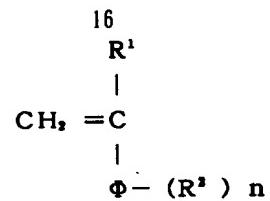


(式中、R<sup>31</sup>は水素原子、メチル基またはエチル基であり、R<sup>32</sup>は、水素原子、炭素数1～12、好ましくは炭素数1～8のアルキル基、炭素数6～12、好ましくは6～8のシクロアルキル基である。なお上記のアルキル基、シクロアルキル基は、さらに置換基を有してもよい。) で示されるようなアミノ基または置換アミノ基を少なくとも1種類有するビニル系単量体を挙げることができる。このようなアミノ基含有エチレン性不飽和化合

物としては、たとえば(メタ)アクリル酸アミノエチル、(メタ)アクリル酸プロピルアミノエチル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸アミノプロピル、メタクリル酸フェニルアミノエチル、メタクリル酸シクロヘキシルアミノエチルなどのアクリル酸またはメタクリル酸のアルキルエステル系誘導体類、N-ビニルジエチルアミン、N-アセチルビニルアミンなどのビニルアミン系誘導体類、アリルアミン、メタクリルアミン、N-メチルアクリルアミン、N,N-ジメチルアクリルアミド、N,N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミドなどのアリルアミン系誘導体、アクリルアミド、N-メチルアクリルアミドなどのアクリルアミド系誘導体、p-アミノスチレンなどのアミノスチレン類、6-アミノヘキシルコハク酸イミド、2-アミノエチルコハク酸イミドなどが挙げられる。

【0052】エポキシ基含有エチレン性不飽和化合物としては、1分子中に重合可能な不飽和結合およびエポキシ基を少なくとも1個以上有するモノマーが用いられる。このようなエポキシ基含有エチレン性不飽和化合物としては、たとえば、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレートなど、マレイン酸のモノおよびジグリシジルエステル、フマル酸のモノおよびジグリシジルエステル、クロトン酸のモノおよびジグリシジルエステル、テトラヒドロフタル酸のモノおよびジグリシジルエステル、イタコン酸のモノおよびグリシジルエステル、ブテントリカルボン酸のモノおよびジグリシジルエステル、シトラコン酸のモノおよびジグリシジルエステル、エンドーシス-ビシクロ[2,2,1]ヘプト5-エン-2,3-ジカルボン酸(ナジック酸<sup>14</sup>)のモノおよびジグリシジルエステル、エンドーシス-ビシクロ[2,2,1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸(メチルナジック酸<sup>14</sup>)のモノおよびジグリシジルエステル、アリルコハク酸のモノおよびグリシジルエステルなどのジカルボン酸モノおよびアルキルグリシジルエステル(モノグリシジルエステルの場合のアルキル基の炭素数1~12)、p-スチレンカルボン酸のアルキルグリシジルエステル、アリルグリシジルエーテル、2-メチルアリルグリシジルエーテル、スチレン-p-グリシジルエーテル、3,4-エポキシ-1-ブテン、3,4-エポキシ-1-ペンテン、3,4-エポキシ-3-メチル-1-ペンテン、5,6-エポキシ-1-ヘキセン、ビニルシクロヘキセンモノオキシドなどが挙げられる。

【0053】芳香族ビニル化合物は、下記式



(式中、Φはフェニル基であり、R<sup>1</sup>は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数1~3のアルキル基たとえばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基である。R<sup>2</sup>は炭素数1~3の炭化水素基またはハロゲン原子であり、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基および塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子である。nは通常0~5、好ましくは1~5の整数である。)で表される。このような芳香族ビニル化合物としては、たとえばスチレン、α-メチルスチレン、o-メチルスチレン、p-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-クロロスチレン、m-クロロスチレン、p-クロロメチルスチレン、4-ビニルピリジン、2-ビニルピリジン、5-エチル-2-ビニルピリジン、2-メチル-5-ビニルピリジン、2-イソプロペニルピリジン、2-ビニルキノリン、3-ビニルイソキノリン、N-ビニルカルバゾール、N-ビニルピロリドンなどが挙げられる。

【0054】不飽和カルボン酸類としては、たとえばアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、テトラヒドロフタル酸、イタコン酸、シトラコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、ノルボルネンジカルボン酸、ビシクロ[2,2,1]ヘプト-2-エン-5,6-ジカルボン酸などの不飽和カルボン酸またはこれらの誘導体(たとえば酸無水物、酸ハライド、アミド、イミド、エステルなど)が挙げられる。この誘導体としては、たとえば、塩化マレニル、マレニルイミド、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ビシクロ[2,2,1]ヘプト-2-エン-5,6-ジカルボン酸無水物、マレイン酸ジメチル、マレイン酸モノメチル、マレイン酸エチル、フマル酸ジエチル、イタコン酸ジメチル、シトラコン酸ジエチル、テトラヒドロフタル酸ジメチル、ビシクロ[2,2,1]ヘプト-2-エン-5,6-ジカルボン酸ジメチル、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、メタクリル酸アミノエチルおよびメタクリル酸アミノプロピルなどが挙げられる。これらの中では、(メタ)アクリル酸、無水マレイン酸、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、グリシジルメタクリレート、メタクリル酸アミノプロピルが好ましい。

【0055】ビニルエステル化合物としては、たとえば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、n-酪酸ビニル、イソ酪酸ビニル、ビバリン酸ビニル、カプロン酸ビニル、パーサティック酸ビニル、ラウリル酸ビニル、ステアリン酸ビニル、安息香酸ビニル、p-t-ブチル安息香酸

ビニル、サリチル酸ビニル、クロヘキサンカルボン酸ビニルなどが挙げられる。

【0056】[変性ランダム共重合体の調製] 変性ランダム共重合体は、上記のようなランダム共重合体に、極性モノマーをグラフト重合させることにより得られる。ランダム共重合体に、上記のような極性モノマーをグラフト重合させる際には、極性モノマーは、ランダム共重合体100重量部に対して、通常1～100重量部、好ましくは5～80重量部の量で使用される。

【0057】このグラフト重合は、通常ラジカル開始剤の存在下に行なわれる。ラジカル開始剤としては、有機過酸化物あるいはアゾ化合物などを用いることができる。有機過酸化物としては、たとえばジクミルパーオキサイド、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3、1, 3-ビス(*t*-ブチルパーオキシソプロピル)ベンゼン、1, 1-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)バラレート、ベンゾイルパーオキサイド、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、アセチルパーオキサイド、イソブチルパーオキサイド、オクタノイルパーオキサイド、デカノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、3, 3, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキサイドおよび2, 4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド、*m*-トルイルパーオキサイドなどが挙げられる。アゾ化合物としては、たとえばアゾイソブチロニトリル、ジメチルアゾイソブチロニトリルなどが挙げられる。ラジカル開始剤は、ランダム共重合体100重量部に対して、0.001～10重量部程度の量で使用されることが望ましい。

【0058】ラジカル開始剤は、ランダム共重合体および極性モノマーとそのまま混合して使用することもできるが、少量の有機溶媒に溶解してから使用することもできる。この有機溶媒としては、ラジカル開始剤を溶解し得る有機溶媒であれば特に限定することなく用いることができるが、たとえばベンゼン、トルエンおよびキシレンなどの芳香族炭化水素系溶媒、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナンおよびデカンなどの脂肪族炭化水素系溶媒、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンおよびデカヒドロナフタレンなどの脂環族炭化水素系溶媒、クロルベンゼン、ジクロルベンゼン、トリクロルベンゼン、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素およびテトラクロロエチレンなどの塩素化炭化水素、メタノール、エタノール、*n*-ブロビノール、iso-ブロバノール、*n*-ブタノール、sec-ブタノールおよび*t*-ブタノールなどのアルコール系溶媒、アセトン、メチルエチルケトンおよびメチルイソブチルケトンなどのケトン系溶媒、酢酸エチルおよびジメチルタルートなどのエステル系溶媒、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジ-*n*-アミルエーテル、テトラヒドロフ

ランおよびジオキシアニソールのようなエーテル系溶媒を用いることができる。

【0059】またランダム共重合体に極性モノマーをグラフト重合させる際には、還元性物質を用いてもよい。還元性物質を用いると、極性モノマーのグラフト量を向上させることができる。還元性物質としては、鉄(II)イオン、クロムイオン、コバルトイオン、ニッケルイオン、パラジウムイオン、亜硫酸塩、ヒドロキシアミン、ヒドラジン、さらには-SH、SO<sub>3</sub>H、-NHN

10 H<sub>2</sub>、-COCH(OH)-などの基を含む化合物が挙げられる。このような還元性物質としては、具体的には、塩化第一鉄、重クロム酸カリウム、塩化コバルト、ナフテン酸コバルト、塩化パラジウム、エタノールアミン、ジエタノールアミン、N,N-ジメチルアニリン、ヒドラジン、エチルメルカプタン、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸などが挙げられる。本発明では、還元性物質は、ランダム共重合体100重量部に対して、通常0.001～5重量部、好ましくは0.1～3重量部の量で用いることができる。

20 【0060】ランダム共重合体の極性モノマーによるグラフト変性は、従来公知の方法で行なうことができ、たとえばランダム共重合体を有機溶媒に溶解し、次いで極性モノマーおよびラジカル開始剤などを溶液に加え、70～200℃、好ましくは80～190℃の温度で、0.5～1.5時間、好ましくは1～10時間反応させることにより行なうことができる。上記の有機溶媒は、ランダム共重合体を溶解し得る有機溶媒であれば特に限定されないが、たとえばベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶媒、ペンタン、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素系溶媒などを用いることができる。

30 【0061】また押出機などを用いて、無溶媒で、ランダム共重合体と極性モノマーとを反応させて、変性ランダム共重合体を製造することもできる。この反応は、通常ランダム共重合体の融点以上、具体的には120～250℃の温度で、通常0.5～10分間行なわれることが望ましい。

40 【0062】このようにして得られる変性ランダム共重合体の変性量(極性モノマーのグラフト量)は、通常0.1～50重量%、好ましくは0.2～30重量%であることが望ましい。

【0063】[加硫可能なゴム組成物] 本発明のエチレン・α-オレフィン・ポリエンランダム共重合体は、未加硫のままでも用いることができるが、加硫物として用いると、より一層優れた特性を発現することができる。本発明に係る共重合体は、加硫剤を使用して加熱する方法、あるいは加硫剤を用いずに電子線を照射する方法等により、加硫することができる。

50 【0064】本発明のエチレン・α-オレフィン・ポリエンランダム共重合体には、目的に応じて他の成分を適宜含有することができるが、このゴム組成物において

は、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・ポリエン共重合体を、全ゴム組成物中20重量%以上好ましくは25重量%以上の量で含有していることが望ましい。また他の成分としては、たとえば補強剤、無機充填剤、軟化剤、老化防止剤(安定剤)、加工助剤、さらには発泡剤、発泡助剤などの発泡系を構成する化合物、可塑剤、着色剤、他のゴム配合剤などの種々の薬剤などを挙げることができる。他の成分は、用途に応じて、その種類、含有量が適宜選択されるが、これらのうちでも特に補強剤、無機充填剤、軟化剤などを用いることが好ましく、以下により具体的に示す。

【0065】[補強剤および無機充填剤] 補強剤としては、具体的には、SRF、GPF、FEF、MAF、HAF、ISAF、SAF、FT、MTなどのカーボンブラック、これらカーボンブラックをシランカップリング剤などで表面処理したもの、シリカ、活性化炭酸カルシウム、微粉タルク、微粉ケイ酸塩などが挙げられる。

【0066】無機充填剤としては、具体的に、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、タルク、クレーなどが挙げられる。

【0067】ゴム組成物は、補強剤および/または無機充填剤を、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・ポリエン共重合体(A)100重量部に対して10~200重量部好ましくは10~180重量部の量で含有することができる。このような量の補強剤を含有するゴム組成物からは、引張強度、引裂強度、耐摩耗性などの機械的性質が向上された加硫ゴムが得られる。また、無機充填剤を上記のような量で配合すると、加硫ゴムの他の物性を損なうことなく硬度を高くすることができ、またコストを引き下げることができる。

【0068】[軟化剤] 軟化剤としては、従来ゴムに配合されている軟化剤が広く用いられ、具体的に、プロセスオイル、潤滑油、パラフィン、流動パラフィン、石油アスファルト、ワセリンなどの石油系軟化剤、コールタール、コールタールピッチなどのコールタール系軟化剤、ヒマシ油、アマニ油、ナタネ油、ヤシ油などの脂肪油系軟化剤、トール油、サブ、蜜ロウ、カルナウバロウ、ラノリンなどのロウ類、リシノール酸、バルミチン酸、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸カルシウム、ラウリン酸亜鉛などの脂肪酸および脂肪酸塩、石油樹脂、アタクチックポリプロピレン、クマロンインデン樹脂などの合成高分子物質などが用いられる。これらのうちでも石油系軟化剤が好ましく、特にプロセスオイルが好ましい。ゴム組成物は、上記のような軟化剤を、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・ポリエン共重合体(A)100重量部に対して10~200重量部、好ましくは10~150重量部、特に好ましくは10~100重量部の量で含有することができる。

【0069】[老化防止剤] このゴム乃至ゴム組成物は、老化防止剤を使用しなくても優れた耐熱性、耐久性

を示すが、老化防止剤を使用すれば、製品寿命を長くすることが可能であることも通常のゴムにおける場合と同様である。この場合に使用される老化防止剤としては、アミン系老化防止剤、フェノール系老化防止剤、イオウ系老化防止剤などが挙げられる。

【0070】アミン系老化防止剤としては、具体的には、フェニル- $\alpha$ -ナフチルアミン、フェニル- $\beta$ -ナフチルアミン等のナフチルアミン系老化防止剤；p-(p-トルエン・スルホニルアミド)-ジフェニルアミン、4,4-( $\alpha$ , $\alpha$ -ジメチルベンジル)ジフェニルアミン、4,4'-ジオクチル・ジフェニルアミン、ジフェニルアミンとアセトンとの高温反応生成物、ジフェニルアミンとアセトンとの低温反応生成物、ジフェニルアミンとアニリンとアセトンとの低温反応物、ジフェニルアミンとジイソブチレンとの反応生成物、オクチル化ジフェニルアミン、ジオクチル化ジフェニルアミン、p,p'-ジオクチル・ジフェニルアミン、アルキル化ジフェニルアミン等のジフェニルアミン系老化防止剤；N,N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン、n-プロピル-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン、N,N'-ジ-2-ナフチル-p-フェニレンジアミン、N-シクロヘキシル-N'フェニル-p-フェニレンジアミン、N-フェニル-N'-(3-メタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル)-p-フェニレンジアミン、N,N'-ビス(1-メチルヘプチル)-p-フェニレンジアミン、N,N'-ビス(1,4-ジメチルベンチル)-p-フェニレンジアミン、N,N'-ビス(1-エチル-3-メチルベンチル)-p-フェニレンジアミン、N-(1,3-ジメチルブチル)-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン、フェニル、ヘキシル-p-フェニレンジアミン、フェニル、オクチル-p-フェニレンジアミン等のp-フェニレンジアミン系老化防止剤などが挙げられる。フェノール系老化防止剤としては、具体的には、スチレン化フェノール、2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノール、2,6-ジ-t-ブチル-p-エチルフェノール、2,4,6-トリ-t-ブチルフェノール、ブチルヒドロキシアニソール、1-ヒドロキシ-3-メチル-4-イソプロピルベンゼン、モノ-t-ブチル-p-クレゾール、モノ-t-ブチル-m-クレゾール、2,4-ジメチル-6-t-ブチルフェノール、ブチル化ビスフェノールA、2,2'-メチレン-ビス-(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)、2,2'-メチレン-ビス-(4-エチル-6-t-ブチルフェノール)、2,2'-メチレン-ビス-(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)、2,2'-イソブチリデン-ビス-(4,6-ジメチルフェノール)、4,4'-ブチリデン-ビス-(3-メチル-6-t-ブチルフェノール)、4,4'-メチレン-ビス-(2,6-ジ-t-ブチルフェノール)、2,2'-チオ-ビス-(4-メチル-6-t-ブチルフェノ-

21

ル)、4, 4'-チオービス-(3-メチル-6-t-ブチルフェノール)、4, 4'-チオービス-(2-メチル-6-t-ブチルフェノール)、4, 4'-チオービス-(6-t-ブチル-3-メチルフェノール)、ビス-(3-メチル-4-ヒドロキシ-5-t-ブチルベンゼン)スルフィド、2, 2-チオ【ジエチルーピス-3-(3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェノール)プロピオネート】、ビス【3, 3-ビス(4'-ヒドロキシ-3'-t-ブチルフェノール)ブチリックアッショード】グリコールエステル、ビス【2-(2-ヒドロキシ-5-メチル-3-t-ブチルベンゼン)-4-メチル-6-t-ブチルフェニル】テレフタレート、1, 3, 5-トリス(3', 5'-ジ-t-ブチル-4'-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、N, N'-ヘキサメチレンービス(3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシヒドロキシアミド)、N-オクタデシル-3-(4'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-t-ブチルフェノール)プロピオネート、テトラキス【メチレン-(3', 5'-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート】メタン、1, 1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、モノ( $\alpha$ -メチルベンゼン)フェノール、ジ( $\alpha$ -メチルベンジル)フェノール、トリ( $\alpha$ -メチルベンジル)フェノール、ビス(2'-ヒドロキシ-3'-t-ブチル-5'-メチルベンジル)4-メチルフェノール、2, 5-ジ-t-アミルハイドロキノン、2, 6-ジ-t-ブチル- $\alpha$ -ジメチルアミノ-p-クレゾール、2, 5-ジ-t-ブチルハイドロキノン、3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジルリン酸のジエチルエステル、カテコール、ハイドロキノンなどが挙げられる。

【0071】イオウ系老化防止剤としては、具体的には、2-メルカプトベンゾイミダゾール、2-メルカプトベンゾイミダゾールの亜鉛塩、2-メルカプトメチルベンゾイミダゾール、2-メルカプトメチルベンゾイミタゾールの亜鉛塩、2-メルカプトメチルイミダゾールの亜鉛塩、ジミスチルチオジプロピオネート、ジラウリルチオジプロピオネート、ジステリアルチオジプロピオネート、ジトリデシルチオジプロピオネート、ペンタエリスリトール-テトラキス-( $\beta$ -ラウリル-チオプロピオネート)などが挙げられる。

【0072】これらの老化防止剤は、単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。このような老化防止剤の配合量は、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム(A)100重量部に対して、通常0.1~10重量部、好ましくは0.5~5重量部とするのが望ましい。

【0073】【加工助剤】加工助剤としては、一般的に加工助剤としてゴムに配合されるものを広く使用することができます。具体的には、リシノール酸、ステアリン酸、パルチミン酸、ラウリン酸などの酸、これら高級脂

10

20

30

40

50

22

肪酸の塩たとえばステアリン酸バリウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウムまたはエステル類などが挙げられる。加工助剤は、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・ポリエン共重合体100重量部に対して、10重量部以下好ましくは5重量部以下の量で適宜用いることができる。

【0074】【加硫剤】また、ゴム組成物を加熱により加硫する場合には、ゴム組成物中に通常加硫剤、加硫促進剤、加硫助剤などの加硫系を構成する化合物を配合する。加硫剤としては、イオウ、イオウ系化合物および有機過酸化物などを用いることができる。この中でも耐熱老化性に優れる加硫剤である有機過酸化物が好ましい。

【0075】イオウの形態は特に限定されず、たとえば粉末イオウ、沈降イオウ、コロイドイオウ、表面処理イオウ、不溶性イオウなどを用いることができる。イオウ系化合物としては、具体的には、塩化イオウ、二塩化イオウ、高分子多硫化物、モルホリンジスルフィド、アルキルフェノールジスルフィド、テトラメチルチラムジスルフィド、ジメチルジチオカルバミン酸セレンなどが挙げられる。

【0076】また有機過酸化物としては、具体的には、ジクミルバーオキサイド、ジ-t-ブチルバーオキサイド、ジ-t-ブチルバーオキシ-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、t-ブチルクミルバーオキサイド、ジ-t-アミルバーオキサイド、t-ブチルヒドロバーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t-ブチルバーオキシン)ヘキシン-3, 2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(ベンゾイルバーオキシ)ヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-モノ(t-ブチルバーオキシ)ヘキサン、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス(t-ブチルバーオキシ-m-イソプロピル)ベンゼン等のジアルキルバーオキサイド類; t-ブチルバーオキシアセテート、t-ブチルバーオキシソブチレート、t-ブチルバーオキシビラート、t-ブチルバーオキシマレイン酸、t-ブチルバーオキシネオデカノエート、t-ブチルバーオキシベンゾエート、ジ-t-ブチルバーオキシフタレート、1, 1-ビス-t-ブチルバーオキシ-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン等のバーオキシエステル類; ジシクロヘキサノンバーオキサイド等のケトンバーオキサイド類; およびこれらの混合物などが挙げられる。中でも、半減期1分を与える温度が130℃~200℃の範囲にある有機過酸化物が好ましく、特に、ジクミルバーオキサイド、ジ-t-ブチルバーオキサイド、ジ-t-ブチルバーオキシ-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、t-ブチルクミルバーオキサイド、ジ-t-アミルバーオキサイド、t-ブチルヒドロバーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t-ブチルバーオキシン)ヘキシン-3, 2, 5-ジメチル-2, 5-モノ(t-ブチルバーオキシ)ヘキサン、1, 1-ビス-t-ブチルバーオキシ-3, 3, 5-トリメチルシクロ

ヘキサンなどの有機過酸化物が好ましく用いられる。

【0077】加硫剤がイオウまたはイオウ系化合物であるときには、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・ポリエン共重合体(A)100重量部に対して、0.1~10重量部好ましくは0.5~5重量部の量で、有機過酸化物であるときには、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・ポリエン共重合体(A)100gに対して、0.001~0.05モル好ましくは0.002~0.02モルの量で適宜用いられることが望ましい。

【0078】[加硫促進剤]また加硫剤としてイオウまたはイオウ化合物を用いる場合には、加硫促進剤を併用することが好ましい。加硫促進剤としては、具体的に、N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、N-オキシジエチレン-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、N,N-ジイソプロピル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミドなどのスルフェンアミド系化合物、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-(2,4-ジニトロフェニル)メルカプトベンゾチアゾール、2-(2,6-ジエチル-4-モルホリノチオ)ベンゾチアゾール、ジベンゾチアジルジスルフィド、2-(4'-モルホリノジチオ)ベンゾチアゾールなどのチアゾール系化合物、ジフェニルグアニジン、トリフェニルグアニジン、ジオルソニトリルグアニジン、オルソニトリルバイグアナイド、ジフェニルグアニジンフタレートなどのグアニジン化合物、アセトアルデヒド-アニリン反応物、ブチルアルデヒド-アニリン縮合物、ヘキサメチレンテトラミン、アセトアルデヒドアンモニアなどのアルデヒドアミンまたはアルデヒド-アンモニア系化合物、2-メルカプトイミダゾリン(エチレンチオ尿素)などのイミダゾリン系化合物、チオカルバニリド、ジエチルチオユリア、ジブチルチオユリア、トリメチルチオユリア、ジオルソトリルチオユリアなどのチオユリア系化合物、テトラメチルチウラムジスルフィド、テトラメチルチウラムジスルフィド、テトラエチルチウラムジスルフィド、テトラブチルチウラムジスルフィド、ペンタメチレンチウラムテトラスルフィドなどのチウラム系化合物、ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジエチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジ-*n*-ブチルジチオカルバミン酸亜鉛、エチルフェニルジチオカルバミン酸亜鉛、ブチルフェニルジチオカルバミン酸亜鉛、ジメチルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジメチルジチオカルバミン酸セレン、ジメチルジチオカルバミン酸テルルなどのジチオ酸塩系化合物、ジブチルキサントゲン酸亜鉛などのザンテート系化合物、亜鉛華などが挙げられる。上記のような加硫促進剤は、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・ポリエン共重合体(A)100重量部に対して、0.1~20重量部好ましくは0.2~10重量部の量で用いることが望ましい。

【0079】[加硫助剤(多官能性モノマー)]また、加硫剤として有機過酸化物を用いる場合には、加硫助剤

(多官能性モノマー)を有機過酸化物1モルに対して0.5~2モル好ましくはほぼ等モルの量で併用することが好ましい。加硫助剤としては、具体的には、イオウ、p-キノンジオキシムなどのキノンジオキシム系化合物、トリメチロールプロパントリアクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレートなどの(メタ)アクリレート系化合物、ジアリルフタレート、トリアリルシアヌレートなどのアリル系化合物、m-フェニレンビスマレイミドなどのマレイミド系化合物、ジビニルベンゼンなどが挙げられる。本発明では、上記のような加硫剤のうちでも、イオウまたはイオウ系化合物、特にイオウを用いると、ゴム組成物の優れた特性を発現することができて好ましい。

【0080】[発泡剤]ゴム組成物は、発泡剤、発泡助剤などの発泡系を構成する化合物を含有する場合には、発泡成形することができる。発泡剤としては、一般的にゴムを発泡成形する際に用いられる発泡剤を広く使用することができ、具体的には、重炭酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、重炭酸アンモニウム、炭酸アンモニウム、亜硝酸アンモニウムなどの無機発泡剤、N,N'-ジメチル-N,N'-ジニトロソテレフタルアミド、N,N'-ジニトロソペンタメチレンテトラミンなどのニトロソ化合物、アゾジカルボンアミド、アゾビスイソブチロニトリル、アゾシクロヘキシルニトリル、アゾジアミノベンゼン、バリウムアゾジカルボキシレートなどのアゾ化合物、ベンゼンスルホニルヒドラジド、トルエンスルホニルヒドラジド、p,p'-オキシビス(ベンゼンスルホニルヒドラジド)、ジフェニルスルホン-3,3'-ジスルホニルヒドラジドなどのスルホニルヒドラジド化合物、カルシウムアジド、4,4-ジフェニルジスルホニルアジド、p-トルエンスルホニルアジドなどのアジド化合物が挙げられる。これらのうちでは、ニトロソ化合物、アゾ化合物、アジド化合物が好ましい。発泡剤は、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・ポリエン共重合体100重量部に対して、0.5~30重量部好ましくは1~20重量部の量で用いることができる。このような量で発泡剤を含有するゴム組成物からは、見かけ比重0.03~0.08 g/cm<sup>3</sup>の発泡体を製造することができる。

【0081】また、発泡剤とともに発泡助剤を用いることもでき、発泡助剤を併用すると、発泡剤の分解温度の低下、分解促進、気泡の均一化などの効果がある。このような発泡助剤としては、サリチル酸、フタル酸、ステアリン酸、しゅう酸などの有機酸、尿素またはその誘導体などが挙げられる。発泡助剤は、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・ポリエン共重合体100重量部に対して0.01~10重量部好ましくは0.1~5重量部の量で用いることができる。

【0082】[他のゴム]本発明に係るゴム組成物は、本発明の目的を損なわない範囲で、公知の他のゴムとブ

レンドして用いることができる。このような他のゴムとしては、天然ゴム (N R) 、イソブレンゴム (I R) などのイソブレン系ゴム、ブタジエンゴム (B R) 、スチレン-ブタジエンゴム (S B R) 、アクリロニトリル-ブタジエンゴム (N B R) 、クロロブレンゴム (C R) などの共役ジエン系ゴムを挙げることができる。さらに従来公知のエチレン・ $\alpha$ -オレフィン系共重合ゴムを用いることもでき、たとえばエチレン・プロピレンランダム共重合体 (E P R) 、前記のエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・ポリエン共重合体以外のエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・ポリエン共重合体、例えばE P D Mなどを用いることができる。

【0083】本発明に係る加硫可能なゴム組成物は、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・ポリエン共重合体および上記のような他の成分から、一般的なゴム配合物の調製方法によって調製することができる。たとえばバンパリーミキサー、ニーダー、インターミックスのようなインターナルミキサー類を用いて、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・ポリエン共重合体および他の成分を、80～170°Cの温度で3～10分間混練した後、必要に応じて加硫剤、加硫促進剤または加硫助剤などを加えて、オープンロールなどのロール類あるいはニーダーを用いて、ロール温度40～80°Cで5～30分間混練した後、分出しすることにより調製することができる。このようにして通常リボン状またはシート状のゴム組成物（配合ゴム）が得られる。上記のインターナルミキサー類での混練温度が高い場合には、加硫剤、加硫促進剤、発泡剤などを同時に混練することもできる。

【0084】[加硫ゴム] 本発明に係るゴム組成物の加硫物（加硫ゴム）は、上記のような未加硫のゴム組成物を、通常、押出成形機、カレンダーロール、プレス、インジェクション成形機、トランスファー成形機など種々の成形法によって所望形状に予備成形し、成形と同時にまたは成形物を加硫槽内に導入して加熱するか、あるいは電子線を照射することにより加硫して得ることができる。

【0085】上記ゴム組成物を加熱により加硫する場合には、熱空気、ガラスピーズ流動床、UHF（極超短波電磁波）、スチーム、L C M（熱溶融塩槽）などの加熱形態の加熱槽を用いて、150～270°Cの温度で1～30分間加熱することが好ましい。

【0086】また加硫剤を使用せずに電子線照射により加硫する場合は、予備成形されたゴム組成物に、0.1～10 MeV、好ましくは0.3～2 MeVのエネルギーを有する電子線を、吸収線量が0.5～35 Mrad、好ましくは0.5～10 Mradになるように照射すればよい。

【0087】成形・加硫に際しては、金型を用いてもよく、また金型を用いないでもよい。金型を用いない場合には、ゴム組成物は通常連続的に成形・加硫される。

【0088】上記のように成形・加硫された加硫ゴムは、各種建築構造物、各種機械、各種電気製品、各種車両、各種容器等における密封シールパッキングとして有用である。

【0089】

【実施例】以下、本発明の優れた効果を実施例により説明するが、本発明は、これら実施例に限定されるものではない。

【0090】以下の実施例における測定は次の通り行った。

〔組成〕 共重合体の組成は<sup>13</sup>C-NMR法で測定した。

〔ヨウ素価〕 滴定法により求めた。

〔極限粘度〕 極限粘度 [ $\eta$ ] は135°C、デカリ中で測定した。

〔分子量分布〕 GPCにより求めた重量平均分子量Mw/数平均分子量Mnの比で表した。

〔 $r_1/r_2$ 〕 100°Cでのメルトフローカーブをもとめ、 $0.4 \times 10^6 \text{ dyn/cm}^2$  を示すときのずり速度 $r_1$ と $2.4 \times 10^6 \text{ dyn/cm}^2$  を示すときのずり速度 $r_2$ の比を求めた。

$$L/D = 60 \text{ mm} / 3 \text{ mm}$$

〔有効網目鎖密度〕 J I S K 6258 (1993年) に従い、トルエンに37°C×72時間浸漬させ、Floyd-Rehnerの式より有効網目鎖密度を算出した。

$$\nu = \frac{\nu_1 + \ln(1-\nu_1) + \mu \nu_1^2}{-\nu_0 (\nu_1^{1/3} - \nu_1/2)}$$

$\nu_1$  : 膨潤した加硫ゴム中における純ゴムの容積（純ゴム容積+吸収した溶剤の容積）にたいする純ゴムの容積分率、

$\mu$  : ゴム-溶剤の相互作用定数 (0.49)

$\nu_0$  : 溶剤の分子容

$\nu$  (個/cm<sup>3</sup>) : 有効網目鎖密度。純ゴム 1 cm<sup>3</sup> 中の有効網目鎖の数

サンプルの作製：ランダム共重合体 100 g に対し、ジクミルバーオキサイド 0.01 モルを添加し、混練温度 50°Cで8インチオープンロールを用いて、S R I S に記載の方法により混練を行い、得られたサンプルを 170°C×10 分プレス加硫により作製。

【0091】 $(r_1/r_2)$ と架橋密度の関係 Log  $(r_1/r_2)$  /  $\nu$  を計算より求めた。

【0092】

【表1】

表 1

	触媒	A1/V (Et) <sub>2</sub> Cl/A1 Cl <sub>1.5</sub>	A1 (Et) <sub>2</sub> Cl/A1 Cl <sub>1.5</sub>	重合温度 (°C)	重合圧力 (kgf/cm <sup>2</sup> )	触媒フード (mM/h)	ノルボルネン 化合物 74-ト (g/h)
<b>実施例</b>							
1	VOC <sub>1.5</sub> -Al(Et) <sub>2</sub> Cl/Al(Et) <sub>1.5</sub> Cl <sub>1.5</sub>	6	5/1	4.0	6.8	1.8	VNB 120
2	VOC <sub>1.5</sub> -Al(Et) <sub>2</sub> Cl/Al(Et) <sub>1.5</sub> Cl <sub>1.5</sub>	6	5/1	4.0	6.5	4.8	VNB 480
3	VO(OBt)Cl <sub>2</sub> -Al(Et) <sub>1.5</sub> Cl <sub>1.5</sub>	7	-	4.0	5.5	3.8	VNB 380
<b>比較例</b>							
1	VOC <sub>1.5</sub> -Al(Et) <sub>2</sub> Cl/Al(Et) <sub>1.5</sub> Cl <sub>1.5</sub>	6	7/2	4.5	6.3	7.5	DCPD 480
2	VOC <sub>1.5</sub> -Al(Et) <sub>2</sub> Cl/Al(Et) <sub>1.5</sub> Cl <sub>1.5</sub>	6	5/1	4.5	6.5	6.5	ENB 350
3	*					1.4HD	

VNB : 5-エチニル-2-ノルボルネン ENB : 5-エチリデン-2-ノルボルネン

DCPD : ジシクロベンタジエン

\* DuPont社 ノーテル 1040を使用

【表2】

【0093】

表 1 (つづき)

$\alpha$ -オレフィン レフайн	$\alpha$ -オレフィン/ $\alpha$ -オレフィン フィード (kg/h)	H <sub>2</sub> (NL/ h)	收量 (kg/ h)	重量 含量 (mol %)	[η] (dl/g)	I V (g/ 100g)	$\gamma_2/\gamma_1$	$\nu$ ( $\times 10^{19}$ 個/ cm <sup>3</sup> )	$10^{-19} \times \log$ $(\gamma_2/\gamma_1)/\nu$	キシレン 不溶解分 (%)
実施例	1' レフайн	3.8/9.2	3.0	4.4	7.4	1.97	3.1	53.1	1.9. 1	0.090
	2' レフайн	3.7/8.0	5.0	4.5	7.5	1.83	10.9	145.1	3.1. 8	0.068
	3' レフайн	3.6/3.0	13.0	4.2	7.5	2.1	8.0	338.5	27.4	0.092
比較例	1' レフайн	3.2/9.3	1.2	4.5	6.6	1.85	1.2	54.6	1.4. 0	0.124
	2' レフайн	3.2/9.5	7	4.8	6.6	1.98	1.3	27.7	1.4. 2	0.102
	3				6.7		1.2		9.5	

E N B : 5-エチリデン-2-ノルボルネン

V N B : 5-ビニル-2-ノルボルネン  
D C P D : ジシクロペンタジエン

## 【0094】実施例1

表1に示す条件下で製造され、表1に示す組成及び物性のエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・ポリエン非晶質共重合体(実施例1)を用いた。表2に示す配合剤を、1.7リ

ットル容量のバンパリーミキサーを用いて、140~150℃の温度で5分間混練し、配合物(1)を得た。

## 【0095】

【表3】

表 2

配合剤	配合量 [重量部]
EPTゴム (A成分) * 1	100
亜鉛華 * 2	5
ステアリン酸 * 3	1
カーボンブラック * 4	50
タルク * 5	
活性剤 * 6	1
イオウ系老化防止剤 * 7	1

\* 1 : エチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネン共重合体ゴム

(1)

表2に記載の共重合ゴム

エチレン/プロピレン (モル比) = 74/26

135°C デカルン中で測定した極限粘度  $[\eta] = 1.97 \text{ dl/g}$

ヨウ素価 = 3.1

\* 2 : 堺化学工業(株) 製 亜鉛華 1号

\* 3 : 日本油脂(株) 製、椿(商標)

\* 4 : 旭カーボン(株) 製、旭 #35(商標)

\* 5 : 富士タルク工業株式会社、LMG-100

\* 6 : ポリエチレングリコール、分子量=4000

\* 7 : 大内新興化学工業(株) 製、ノクラック MB(商標)

【0096】次に、上記配合物(1)を8インチオープンロール[日本ロール(株)製]に巻付け、このオープンロール上で下記表3に示す配合処方になるように配合剤を添加し、3分間混練した後、シート出しして厚さ3

mmのシートを得た。このときロール表面温度は、前ロールが50°C、後ロールが60°Cであった。

【0097】

【表4】

表 3

配合剤	配合量 [重量部]
配合物(1)	217
有機過酸化物(B成分) * 9	6.8
架橋助剤 * 10	1.0

\* 9 : 三井石油化学工業(株) 製、三井DCP-40C(商標)

ジクミルパーオキサイド(濃度40%)

\* 10 : 精工化学工業(株) 製、ハイクロスM(商標)

【0098】上記のようにして得られた配合物(2)をプレス成形機[コータキ精機(株)製]を用いて、型温度180°Cで10分間加熱し、2mm厚の加硫シートを得て、モジュラス、引張特性、架橋密度、老化特性の測定に供した。

【0099】これらの測定方法は、次の通りである。

(1) モジュラス

JIS K 6301に従って、測定温度25°C、引張速度50mm/分及び100mm/分の条件で引張試験を行ない、加硫シートが50%伸長したときのモジュラス

$M_{11}$  を測定した。

(2) 引張特性

J I S K 6 3 0 1 に従って、測定温度 25℃、引張速度 500 mm/分の条件で引張試験を行ない、加硫シートの破断時の伸び  $E_1$  と強度  $T_1$  を測定した。

(3) 有効網目鎖密度（架橋密度の指標）

J I S K 6 3 0 1 に従い、37℃のトルエン中に加硫シートを浸漬し、次の式より有効網目鎖密度を算出した。

$$\nu = \frac{v_1 + \ln(1 - v_1) + \mu v_1^2}{-V_0(v_1^{1/3} - v_1/2)}$$

$v_1$  : 膨潤した加硫ゴム中における膨潤した純ゴムの容積（純ゴム容積+吸収した溶剤の容積）に対する純ゴムの容積分率

$\mu$  : ゴム-溶剤間の相互作用定数 (0.49)

$V_0$  : 溶剤の分子容

$\nu$  (個/cm<sup>3</sup>) : 有効網目鎖濃度。純ゴム 1 c c 中の有効網目鎖の数。

(4) 圧縮永久歪み (C S)

J I S に準拠

(5) 老化特性

J I S K 6 3 0 1 に従い、加硫シートを 175℃のオーブン中に 168 時間入れて老化させた後、測定温度 25℃、引張速度 500 mm/分の条件で引張試験を行ない、加硫シートの破断時の伸びと強度を測定し、引張強さ保持率  $A_2$  ( $T_2$ ) と、伸び保持率  $A_2$  ( $E_2$ ) を算出した。

(6) 成形加工性

(a) ロール加工性

上記方法により混練した混練物を室温で 24 時間放置した。この混練物 1.5 kg を 8 インチオーブンロールを用いてロール温度 50℃、ロール間隙 5 mm に保ち、ロールへの巻き付きの様子を観察し、ロール加工性として 5 段階評価した。

[5段階評価]

5 … ゴムバンドがロールに完全に密着しており、バンドがスムーズに回転している。

4 … ロールの頂点からバンクの間で、バンドがロール表面からときどき離れる。

3 … ロールの頂点からバンクの間で、バンドがロール表面から離れる。

2 … ロール表面にバンドが密着せず、手を添えない。とロール加工できない。

1 … ロール表面にバンドが全く密着せずに垂れ下がり、手を添ないとロール加工できない。

結果を表 4 に示す。

【0100】実施例 2

実施例 1 において、実施例 1 のエチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネン共重合体ゴム (1) の代わり

に、表 1 に示す条件下で製造された下記のエチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネン共重合体ゴム (2) を用いた以外は、実施例 1 と同様に行なった。

エチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネン共重合体ゴム (2) :

エチレン/プロピレン (モル比) = 75/25

135℃デカリソ中で測定した極限粘度 [ $\eta$ ] = 1.8

3 d 1/g

ヨウ素価 = 10.9

10 結果を表 4 に示す。

【0101】実施例 3

実施例 1 において、実施例 1 のエチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネン共重合体ゴム (1) の代わりに、表 1 に示す条件下で製造された下記のエチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネン共重合体ゴム (3) を用いた以外は、実施例 1 と同様に行なった。

エチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネン共重合体ゴム (3) :

エチレン/プロピレン (モル比) = 75/25

20 135℃デカリソ中で測定した極限粘度 [ $\eta$ ] = 2.1

ヨウ素価 = 8.0

結果を表 4 に示す。

【0102】比較例 1

実施例 1 において、実施例 1 のエチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネン共重合体ゴム (1) の代わりに、表 1 に示す条件下で製造された下記のエチレン・プロピレン・DCPD 共重合体ゴム (比-1) を用いた以外は、実施例 1 と同様に行なった。

エチレン・プロピレン・DCPD 共重合体ゴム (比-1) :

エチレン/プロピレン (モル比) = 66/34

135℃デカリソ中で測定した極限粘度 [ $\eta$ ] = 1.8

5 d 1/g

ヨウ素価 = 12.0

結果を表 3 に示す。

【0103】比較例 2

実施例 1 において、実施例 1 のエチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネン共重合体ゴム (1) の代わりに、表 1 に示す条件下で製造された下記のエチレン・プロピレン・ENB 共重合体ゴム (比-2) を用いた以外は、実施例 1 と同様に行なった。

エチレン・プロピレン・ENB 共重合体ゴム (比-2) :

エチレン/プロピレン (モル比) = 66/34,

40 135℃デカリソ中で測定した極限粘度 [ $\eta$ ] = 1.9

8 d 1/g

ヨウ素価 = 13.0

結果を表 4 に示す。

【0104】比較例 3

実施例 1 において、実施例 1 のエチレン・プロピレン・

5-ビニル-2-ノルボルネン共重合体ゴム(1)の代わりに、下記のエチレン・プロピレン・1, 4ヘキサジエン共重合体ゴム(比-3)を用いた以外は、実施例1と同様に行なった。

## エチレン・プロピレン・1, 4ヘキサジエン共重合体ゴム(比-3) :

エチレン／プロピレン（モル比）= 6.7 / 3.3  
 ヨウ素価 = 12.0  
 比 - 3 : Du Pont社製、ノーテル 1040（商標）  
 結果を表4に示す。

〔表5〕

4

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3
サンプル番号	1.0.0	1.0.0	1.0.0	1.0.0	1.0.0	1.0.0
VNB共重合体-1						
VNB共重合体-2						
VNB共重合体-3						
VNB共重合体-4						
DCPD共重合体						
ENBB共重合体						
1,4HD共重合体						
ZnO #1	5	1	1	1	1	1
ステアリン酸	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
カーボンプラック旭#35	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0
タルク L MG-100	1	1	1	1	1	1
ノクラック MB	1	1	1	1	1	1
PEG#4000	1	1	1	1	1	1
加硫剤 DCP/40C	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8
ハイクロスマ	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
加硫ゴム物性						
MI30 (M Pa)	3.9	4.6	4.7	3.2	3.1	2.7
MI100 (M Pa)	5.6	8.4	—	4.5	4.2	3.5
TB (M Pa)	11.4	10.1	8.4	10.2	12.1	14.6
EB (%)	20.0	11.0	9.0	26.0	27.0	32.0
HA (%)	7.9	7.9	7.8	7.5	7.4	7.2
CS (%) 160°C×22h	17	14	12	23	24	35
電気特性						
$\rho_v$ (Ω·cm) × 10 <sup>15</sup>	4.5	3.8	4.3	3.4	3.5	3.8
B DV (kV/t)	2.3	2.3	2.4	2.1	2.2	2.2
耐熱老化性						
120°C-70時間						
AH	+1.0.4	+0.5	+1.0.2	+2.0.2	+2.9.1	+2.9.4
AR (TB) (%)	9.8	10.2	10.0	8.6	8.9	9.5
(EB) (%)						

[0 1 0 5]

【発明の効果】エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体を含有する本発明に係る加硫可能なゴム組成物は、密封性、耐候性、耐薬品性、耐クリープ性、耐熱老化性、有機過酸化物架橋効率に優れる密封

シールパッキンゴム組成物および密封性、耐候性、耐薬品性、耐熱老化性、有機過酸化物架橋効率に優れるコンデンサー封口シールゴム組成物を提供することができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I
C 0 8 K	3/34	C 0 8 K 3/34
	5/00	5/00
	5/01	5/01
	5/14	5/14
C 0 8 L	23/08	C 0 8 L 23/08
	23/16	23/16
C 0 9 K	3/10	C 0 9 K 3/10 Z

(72) 発明者 東條 哲夫

千葉県市原市千種海岸3番地 三井石油化  
学工業株式会社内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**